

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-60555

(P 2 0 0 2 - 6 0 5 5 5 A)

(43) 公開日 平成14年2月26日 (2002. 2. 26)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C08L 23/00		C08L 23/00	4J002
C08K 3/34		C08K 3/34	
5/053		5/053	
5/057		5/057	
5/541		5/541	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全12頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-245115 (P 2000-245115)

(22) 出願日 平成12年8月11日 (2000. 8. 11)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 岩佐 航一郎

京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 撰 裕喜

京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 植田 直樹

京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系複合材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 使用されているポリオレフィン系樹脂の融点以上の温度に保持されたとしても、層状珪酸塩の分散状態が安定に保持される層状珪酸塩含有ポリオレフィン系複合材料を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン系樹脂100重量部と、有機化層状珪酸塩0.1~50重量部とを主成分とするポリオレフィン系複合材料であって、ポリオレフィン系樹脂の融点+40℃以上の温度に保持した後に、X線回折測定により検出される有機化層状珪酸塩の平均層間距離が6nm以上、あるいは長径が3μm以上の粒子数の保持前後の増大割合が50%以下である、ポリオレフィン系複合材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 前記ポリオレフィン系樹脂100重量及び有機化層状珪酸塩0.1～50重量部からなるポリオレフィン系複合材料であって、

ポリオレフィン系樹脂の融点+40℃以上の温度に前記ポリオレフィン系複合材料を保持した後に、X線回折測定により検出される有機化層状珪酸塩の平均層間距離が6nm以上であることを特徴とする、ポリオレフィン系複合材料。

【請求項2】 ポリオレフィン系樹脂100重量及び有機化層状珪酸塩0.1～50重量部からなるポリオレフィン系複合材料であって、

前記ポリオレフィン系樹脂の融点+40℃以上の温度に前記ポリオレフィン系複合材料を保持した後に、長径が3μm以上の粒子数の保持前後での増大割合が50%以下であることを特徴とする、ポリオレフィン系複合材料。

【請求項3】 結晶核剤を0.5～10重量部さらに含むことを特徴とする、請求項1または2に記載のポリオレフィン系複合材料。

【請求項4】 前記結晶核剤がロジン系結晶核剤またはソルビトール系結晶核剤である、請求項3に記載のポリオレフィン系複合材料。

【請求項5】 前記ポリオレフィン系樹脂のゲル分率が5%以上である、請求項1～4のいずれかに記載のポリオレフィン系複合材料。

【請求項6】 前記有機化層状珪酸塩が前記ポリオレフィン系樹脂に化学結合されている請求項1～5のいずれかに記載のポリオレフィン系複合材料。

【請求項7】 前記化学結合が、シランカップリング剤及び/またはチタネートカップリング剤を用いて行われている、請求項6に記載のポリオレフィン系複合材料。

【請求項8】 前記層状珪酸塩が、膨潤性スメクタイト系粘度鉱物及び/または膨潤性雲母である、請求項1～7のいずれかに記載のポリオレフィン系複合材料。

【請求項9】 前記ポリオレフィン系樹脂が、エチレン単独重合体、エチレンとα-オレフィンとの共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン単独重合体、プロピレンとα-オレフィンとの共重合体のうち少なくとも一種である、請求項1～8のいずれかに記載のポリオレフィン系複合材料。

【請求項10】 請求項1または2に記載のポリオレフィン系複合材料の製造方法であって、ポリオレフィン系樹脂100重量と、有機化層状珪酸塩0.1～50重量部と、結晶核剤0.5～10重量部とを熔融混練することを特徴とするポリオレフィン系複合材料の製造方法。

【請求項11】 請求項1または2に記載のポリオレフィン系複合材料の製造方法であって、前記ポリオレフィン系複合材料の製造工程中にポリオレフィン系樹脂のゲル分率を5%以上とすることを特徴とするポリオレフィ

ン系複合材料の製造方法。

【請求項12】 請求項1または2に記載のポリオレフィン系樹脂の製造方法であって、

前記ポリオレフィン系樹脂の融点以下の温度にて、前記有機化層状珪酸塩を前記ポリオレフィン系樹脂に化学結合させることを特徴とする、ポリオレフィン系複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオレフィン系樹脂を改質するために層状珪酸塩が複合化されているポリオレフィン系複合材料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂の機械的物性、熱的特性またはガスバリアー性等の性質を改善するために、層状珪酸塩を熱可塑性樹脂中に分散させる方法が知られている。粘土鉱物を構成している層状珪酸塩では、極めて微細な薄片状結晶がイオン結合により凝集されている。この凝集構造を化学的または物理的な手段により離散し、熱可塑性樹脂中に薄片状結晶を均一に分散させることにより、上記熱可塑性樹脂の特性が改善される。

【0003】例えば特公平8-22946号公報には、アミノカルボン酸を層状珪酸塩にインターカレートすることで層間の間隔を予め拡げておき、次いでポリアミドモノマーであるε-カプロラクタムを層間に挿入させると同時に重縮合させることによって、ポリアミド樹脂中に層状珪酸塩の薄片を均一に分散させた構造を形成することができることが開示されている。

【0004】しかし、ポリアミドのようにモノマーを層状珪酸塩の層間に挿入できるもの以外のポリマーでは、層状珪酸塩をマトリックス中に均一分散させることは一般に極めて困難である。この問題を解決するために、種々の試みがなされている。

【0005】例えば特開平9-183910号公報には、有機化層状珪酸塩を膨潤分散させた有機分散液とビニル系高分子化合物とを溶解状態で混合することによって、層状珪酸塩をポリマー中に分散する方法が開示されている。特開平10-182892号公報には、有機化層状珪酸塩と、水素結合性官能基を含有するポリオレフィンオリゴマーと、ポリオレフィンポリマーとを熔融混練することによって、層状珪酸塩の層間がポリマー中で無限膨潤しているポリオレフィン系樹脂複合材料を調製し得ることが開示されている。これらの方法によれば、層状珪酸塩をポリマー中に分散させることができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平9-183910号公報及び特開平10-182892号公報に記載の方法では、得られた複合材料をポリマーの融点以上の温度にしばらく保持すると、層状珪酸塩の薄片状結晶の著しい凝集が生じることがわかった。図5

は、特開平10-182892号公報に記載の方法により得られた複合材料の常温における光学顕微鏡写真の模式図である。図6は、この複合材料を200℃の温度で再溶解し、さらに5分間保持した後の状態を示す光学顕微鏡写真の模式図である。なお、図5及び図6においては、図中の番号が凝集部分を示す。

【0007】図5に示されているように、溶解前には大きな凝集物が観測されないのに対し、溶解した後の状態を示す図6では、巨大な凝集粒子が多数存在している。この凝集粒子の大きさは、長径が3~50 μ m程度であり、層状珪酸塩の薄片状結晶の凝集により生じたものである。

【0008】上記のように、従来の層状珪酸塩含有複合材料では、使用されているポリマーの融点以上の温度にさらされると、層状珪酸塩の薄片状結晶の凝集が生じ、該薄片状結晶の分散により得られる効果が著しく損なわれる。すなわち、複合材料の機械的物性、熱的特性及びガスバリア性等の特性が溶解処理後に著しく損なわれる。

【0009】一般の工業プロセスにおいては、マスターバッチとして利用したり、あるいは材料を再利用したりするために、いったん得られた成形品を再度溶解成形して用いるケースが非常に多い。ところが、上記複合材料では、再度溶解すると、層状珪酸塩の分散性が著しく低下し、再度層状珪酸塩が分散された複合材料としての特性を発現させることが困難となる。

【0010】本発明の目的は、上述した従来技術の欠点を解消し、使用されているポリマーの融点以上の温度に保持されたとしても、層状珪酸塩の分散状態が安定に保持される層状珪酸塩含有ポリオフィン系複合材料及びその製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本願の第1の発明は、ポリオレフィン系樹脂100重量及び有機化層状珪酸塩0.1~50重量部からなるポリオレフィン系複合材料であって、前記ポリオレフィン系樹脂の融点+40℃以上の温度に前記ポリオレフィン系複合材料を保持した後に、X線回折測定により検出される有機化層状珪酸塩の平均層間距離が6nm以上であることを特徴とする。

【0012】第2の発明は、ポリオレフィン系樹脂100重量及び有機化層状珪酸塩0.1~50重量部からなるポリオレフィン系複合材料であって、前記ポリオレフィン系樹脂の融点+40℃以上の温度に前記ポリオレフィン系複合材料を保持した後に、長径が3 μ m以上の粒子数の保持前後での増大割合が50%以下であることを特徴とする。

【0013】第1、第2の発明の特定の局面では、結晶核剤0.5~10重量部がさらに含有されており、それによってポリオレフィンの結晶の析出が抑制され、有機化層状珪酸塩の分散性が良好に維持される。好ましく

は、上記結晶核剤として、ロジン系結晶核剤またはソルビトール系結晶核剤が用いられ、有機化層状珪酸塩の分散状態がより一層良好に保持される。

【0014】第1、第2の発明の特定の局面では、上記ポリオレフィン系複合材料におけるポリオレフィン系樹脂のゲル分率が5%以上とされ、それによってマトリックスとしてのポリオレフィン系樹脂の再溶解状態における分子運動が抑制され、有機化層状珪酸塩の分散状態が良好に維持される。

【0015】また、第1、第2の発明のさらに他の特定の局面では、上記有機化層状珪酸塩がポリオレフィン系樹脂に化学結合されており、それによって再溶解時における有機化層状珪酸塩の分散状態が良好に維持される。好ましくは、上記化学結合は、シランカップリング剤及び/またはチタネートカップリング剤により果たされる。

【0016】第1、第2の発明に係るポリオレフィン系複合材料において、上記有機化層状珪酸塩を構成するための層状珪酸塩としては、好ましくは膨潤性スメクタイト系粘度鉱物/または膨潤性雲母が用いられる。

【0017】また、上記ポリオレフィン系樹脂としては、好ましくは、エチレン単独重合体、エチレンと α -オレフィンとの共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン単独重合体、及びプロピレンと α -オレフィンとの共重合体のうち少なくとも一種が用いられる。

【0018】本発明に係るポリオレフィン系複合材料は、たとえば以下のような製造方法により得ることができる。本発明に係るポリオレフィン系複合材料の製造方法のある局面では、上記ポリオレフィン系樹脂100重量、有機化層状珪酸塩0.1~50重量部と、結晶核剤0.5~10重量部とを溶解することによりポリオレフィン系複合材料が得られる。

【0019】また、本発明に係るポリオレフィン系複合材料の製造方法の他の特定の局面では、ポリオレフィン系複合材料の製造工程中にポリオレフィン系樹脂のゲル分率が5%以上とされる。さらに、本発明の製造方法のさらに他の局面では、ポリオレフィン系樹脂の融点以下の温度にて、有機化層状珪酸塩がポリオレフィン系樹脂に化学結合される。

【0020】以下、本発明の詳細を説明する。本発明において、上記層状珪酸塩とは、多数の微細な薄片状結晶からなる複数の層を有し、層間に被交換性陽イオンを有する珪酸塩鉱物を意味する。この薄片状結晶は、通常、厚さが約1nmであり、その長径と厚みの比（以下、アスペクト比とする）が約20~200程度である。層状珪酸塩では、これらの微細な薄片状結晶がイオン結合により凝集されている。

【0021】上記層間に被交換性陽イオンを有する層状珪酸塩の種類は特に限定されず、例えば、モンモリロナ

イト、サボナイト、ヘクトライト、バイデライト、ステイブナイト、ノントロナイト等のスメクタイト系粘土鉱物；パーミキュライト、ハロイサイト等の天然雲母；または膨潤性雲母（膨潤性マイカ）等の合成雲母を挙げることができ、天然物であってもよく合成されたものであってもよい。好ましくは、膨潤性スメクタイト系粘土鉱物または膨潤性雲母が用いられる。

【0022】上記層状珪酸塩は2種以上併用されてもよい。また、層状珪酸塩は、その薄片状結晶が隔壁として作用し、複合材料のガスバリア性を高める作用を有する。従って、層状珪酸塩の薄片状結晶のアスペクト比が高いほど、ガスバリア性が高くなる。よって、アスペクト比が100程度の値を有するモンモリロナイト、アスペクト比が約150程度の値を有する膨潤性雲母が、ガスバリア性が求められる用途では好ましく用いられる。

【0023】層状珪酸塩の結晶薄片の構造を図1に略図的に示す。また、図2は、図1に示した立方体部分Xを拡大したモンモリロナイトの結晶構造の模式図である。層状珪酸塩では、層間に存在する交換性陽イオンを有する。この交換性陽イオンは、一般に結晶表面(B)上のナトリウムイオンやカルシウムイオンなどである。これらのイオンは、カチオン性物質とのイオン交換性を有するので、カチオン性を有する種々の物質を層間に挿入することができる。

【0024】本発明では、有機化層状珪酸塩が用いられる。有機化層状珪酸塩とは、疎水性基を有する化学種により層状珪酸塩の層間がイオン交換されているものをいう。有機化層状珪酸塩では、層間が疎水化されているので、非極性樹脂であるポリオレフィン系樹脂に対して高い親和性を有する。

【0025】層間の疎水化は、層状珪酸塩の層間に存在する被交換性陽イオンをカチオン系界面活性剤によりイオン交換することにより行われる。一般に層状珪酸塩の層間（すなわち薄片状結晶表面）に存在する被交換性陽イオンは、通常、ナトリウムやカルシウムなどのイオンであり、これらのイオンは、カチオン系界面活性剤の交換性陽イオンとイオン交換性を有する。従って、交換性陽イオンを有する種々のカチオン系界面活性剤を層間に挿入することができる。

【0026】よって、極性の低いカチオン系界面活性剤を用いて、上記被交換性陽イオンをカチオン系界面活性剤の交換性イオンとイオン交換することにより、層状珪酸塩の結晶表面が非極性化または低極性化され、非極性樹脂中における層状珪酸塩の分散性を高めることができる。

【0027】上記被交換性陽イオンは、上述したように、通常、ナトリウムやカルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属のイオンであり、上記交換性陽イオンとしては、上記被交換性陽イオンよりも卑または同等のイオンが用いられる。

【0028】なお、被交換性陽イオンと同等のイオンを用いる場合には、交換性陽イオンの濃度は、被交換性陽イオンの濃度よりも高ければよい。上記カチオン系界面活性剤としては特に限定されず、通常用いられるカチオン系界面活性剤が用いられ、例えば、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等を主体成分とするものが挙げられ、好ましくは、炭素数8以上のアルキル鎖を有する4級アンモニウム塩が用いられる。炭素数が8以上のアルキル鎖を含有しない場合には、アルキル基アンモニウムイオンの親水性が強く、層状珪酸塩の層間を十分に非極性または低極性化することが困難となる。

【0029】上記4級アンモニウム塩としては、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、トリオクチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩、ジステアリルジベンジルアンモニウム塩等が挙げられる。

【0030】上記層状珪酸塩の陽イオン交換容量は特に限定されないが、少なすぎると結晶層間にイオン交換によりインターカレートされるカチオン系界面活性剤の量が少ないために、層間が十分に疎水化されない場合があり、多すぎると層状珪酸塩の層間の結合力が強固となり、結晶薄片をデラミネート（層間剥離）することが困難な場合があるので、50～200ミリ当量/100gであることが好ましい。

【0031】また、本発明に係るポリオレフィン系複合材料では、ポリオレフィン系樹脂100重量部にに対し、有機化層状珪酸塩は0.1～50重量部の範囲で用いられる。0.1重量部未満では、有機化層状珪酸塩を分散させた効果が得られず、50重量部を超えると、物性上、硬くて脆くなる傾向が強くなり、成形性・外観がそこなわれる。

【0032】本発明において用いられるポリオレフィン系樹脂については、特に限定されず、エチレン、プロピレンまたは α -オレフィンの単独重合体；エチレンとプロピレンの共重合体、エチレンと α -オレフィンの共重合体、プロピレンと α -オレフィンの共重合体、2種以上の α -オレフィンの共重合体等が挙げられる。上記 α -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン等が挙げられる。

【0033】また、これらのポリオレフィン系樹脂は単独で用いられてもよいし、2種以上混合されて用いられてもよい。また、上記ポリオレフィン系樹脂の分子量及び分子量分布は特に限定されるものではなく、重量平均分子量は、好ましくは、5,000～5,000,000、より好ましくは20,000～300,000であり、分子量分布（重量平均分子量 M_w /数平均分子量 M_n ）は、好ましくは、2～80、より好ましくは3～40とされる。

【0034】上記ポリオレフィン系樹脂には適宜、他種の高分子化合物がアロイ化またはブレンドされていても構わない。例えば、マレイン酸等のカルボン酸をグラフトした高分子化合物を少量添加しておき、予めポリオレフィン系樹脂と層状珪酸塩との親和性を高めておいてもよい。

【0035】本発明に係るポリオレフィン系複合材料中の有機化層状珪酸塩のX線回折測定によって検出される平均層間距離は、6 nm以上であることが好ましい。一般に、無機物によるポリマーの強化は、そのポリマー／無機界面の面積が大きければ大きいほど、効率的に為される。従って、層状珪酸塩がイオン結合力によりお互いに凝集した状態、即ち1~2 nm程度の層間距離にて存在する場合には、層状珪酸塩の添加による改質効果は非常に小さい。層状珪酸塩の薄片状結晶をポリマー中に分散することが出来て初めて、複合材料の機械強度、耐熱特性、さらにはガスバリアー性等の性質を著しく改善することが可能となる。一般に層状珪酸塩の層間引力は、その層間が6 nm以上に引き裂がされたときに極めて小さくなる為、平均層間距離を6 nm以上とすることが重要である。

【0036】本発明において定義される層間距離とは、層状珪酸塩の薄片状結晶の001面の面間隔、すなわち図1における2枚の薄片状結晶の中心間距離のことを指す。また本発明において定義される平均層間距離は、薄片状結晶間距離及びその薄片状結晶間距離にある珪酸塩の量を、X線回折により求めることによって算出される。以下に典型的な2つの例を示す。図3は平均層間距離が6 nm以上の場合、図4は平均層間距離が6 nm未満の場合のX線回折プロファイルである。即ち、図3においては、層間距離2 nmの位置に小さい回折ピークが観測されるものの、層間距離の大部分は、6 nm以上のブロードな回折線により確認することが出来る。

【0037】上記のように、層状珪酸塩の薄片状結晶が複合材料中において十分に分散されていたとしても、該複合材料を再度ポリオレフィン系樹脂の融点以上の温度に保持し、さらに固化した場合、前述したように層状珪酸塩の薄片状結晶の凝集による凝集粒子が生じる。

【0038】本発明に係るポリオレフィン系複合材料では、このように再溶融処理をした場合においても層状珪酸塩の薄片状結晶の分散状態を良好に保持し、上記凝集粒子の発生を効果的に抑制することができる。これを以下においてより詳細に説明する。上記のような熱処理に際し、層状珪酸塩の分散性が損なわれる理由は、以下の通りと考えられる。

【0039】(1) ポリオレフィン由来疎水性が非常に高く、層状珪酸塩のように親水性の表面を有する物質と本質的になじまない。本発明では、層状珪酸塩を有機化することにより、ポリオレフィンとの親和性が高められているが、なお、層状珪酸塩は局所的に親水性表面を

残しているため、層状珪酸塩同士で凝集しようとする傾向がある。

【0040】(2) ポリオレフィンを冷却すると、冷却条件によっては、数10 μ m径にも及ぶ球晶あるいは結晶が析出、層状珪酸塩がこの結晶成長により排除され、結晶界面において凝集する。

【0041】本願発明者らは、そこで、結晶核剤を添加すれば、巨大結晶の析出を抑制することができ、それによって層状珪酸塩の分散状態を良好に保持し得ることを見いだした。

【0042】上記結晶核剤は特に限定されるわけではないが、ロジン酸部分金属塩などのロジン系結晶核剤や、ジベンジリデンソルビトール化合物に代表される結晶核剤などの、溶解型結晶核剤が好ましく用いることが可能である。

【0043】ジベンジリデンソルビトール化合物としては、ジベンジリデンソルビトール、ビス(ジメチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(ジエチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(ジプロピルベンジリデン)ソルビトール、ビス(ジブチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(ヘキシルベンジリデン)ソルビトール、ビス(ジクロルベンジリデン)ソルビトール等が挙げられ、これらは単独で用いられても良い併用されても良い。

【0044】入手可能な市販の結晶核剤として、KM1500、KM1300(荒川化学社製)のようなロジン系結晶核剤、EC1、EC1-55、EC-4(イーシー化学社製)、ゲルオールMD、ゲルオールD、ゲルオールMD-R、ゲルオールDH、ゲルオールT(新日本理化学社製)のようなジベンジリデンソルビトール系結晶核剤等が挙げられる。

【0045】中でも、ロジン系結晶核剤は、その構造中の金属や親水基が、層状珪酸塩の局所的な親水部と強い親和性を有するため、層状珪酸塩表面にポリマーの結晶核を与えやすい。すなわち、層状珪酸塩表面において優先的にポリマーの結晶成長が進行することになり、結晶成長による層状珪酸塩の排除及び結晶界面における凝集が抑制される。従って、溶融された複合材料を再度固化した際にも、層状珪酸塩の薄片状結晶の分散状態が良好に維持される。

【0046】また、本発明の別の局面では、再溶融時に層状珪酸塩がポリマーマトリックスを移動することも凝集の一因であることに鑑み、複合材料におけるポリオレフィン系樹脂のゲル分率が5%以上とされ、それによってポリオレフィン系樹脂の分子運動が抑制され、層状珪酸塩の分散状態が良好に維持される。

【0047】上記ポリオレフィン系樹脂のゲル分率を5%以上とする方法については、ポリマーマトリックス中に架橋性官能基を存在させておき、熱、紫外線、または電子線等の外部刺激に架橋する方法、シランカップリング剤等をグラフトしたポリマーを用いて、加水分解・縮

合によりマトリックス樹脂を架橋する方法、電子線等の外部刺激を直接加えて分子間架橋をする方法等が挙げられる。上記架橋性の官能基としては、特に限定されないが、ビニル基、アリル基、アクリル基またはメタクリル基等を挙げることができる。また、上記シランカップリング剤としては、特に限定されないが、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン等を挙げることができる。

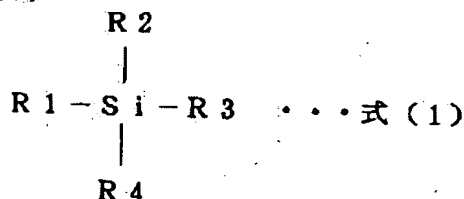
【0048】また、本発明の別の特定の局面では、再溶融時に層状珪酸塩がマトリックス中を移動することを抑制するために、層状珪酸塩がマトリックス樹脂であるポリオレフィン系樹脂の分子にグラフトされる。

【0049】図1に示すように、一般に、層状珪酸塩は、結晶端面、すなわち結晶表面(A)上に水酸基を有する場合が多い。従って、この水酸基を介して種々の化学結合を形成することができる。上記水酸基と結合し得る官能基を有する化合物としては、例えば、該官能基を有するシラン化合物、チタネート化合物、グリシジル化合物、カルボン酸類、アルコール類等が挙げられる。上記官能基としては、好ましくは、アルコキシシリル基が挙げられる。アルコキシシリル基含有化合物としては、一般的なシランカップリング剤が例示される。アルコキシシリル基含有化合物の具体的な構造は、下記の式

(1)で示される。

【0050】

【化1】



【0051】式(1)において、R1については特に限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ヘキシル基、オクタデシル基等のアルキル基；アミノプロピル基、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピル基、ビニル基、エポキシ基、無水マレイン酸基、アルコキシ基、アルコキシシリル基、水酸基等の反応性を有する官能基を用いることができる。

【0052】R2～R4については、いずれかがエポキシ基、カルボキシシリル基、水酸基、無水マレイン酸基、イソシアネート基またはアルデヒド基であることが好ましく、さらに好ましくはアルコキシシリル基を有することが好ましい。R2～R4のいずれかが層状珪酸塩表面の前述した水酸基と化学結合する、あるいは化学親和性を有する官能基でない場合には、その構造については特に限定されず、例えばメチル基またはエチル基等のアルキル基を例示することができる。

【0053】式(1)で示される化合物の具体的な例と

しては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヘキサルトリメトキシシラン、ヘキサルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

【0054】上記のような化合物、例えばビニルトリメトキシシランにて有機化層状珪酸塩の端面をあらかじめ処理しておけば、該有機化層状珪酸塩をポリオレフィンと熔融混練し、さらに成形して複合材料を得た後、該複合材料に電子線を照射すれば、ビニル基とポリオレフィン主鎖とが結合し、有機化層状珪酸塩の熱処理に伴う移動が抑制される。

【0055】また、例えば上記ビニルトリメトキシシランをあらかじめグラフトされたポリオレフィン系樹脂と有機化層状珪酸塩とを熔融混練し、成形して複合材料を得、該複合材料に熱水を含浸させることにより、アルコキシシリル基と有機化層状珪酸塩の端面の水酸基とを結合することができる。従って、有機化層状珪酸塩の熱処理に伴う移動が抑制される。

【0056】本発明に係るポリオレフィン系樹脂複合材料では、上記ポリオレフィン系樹脂の融点+40℃以上の温度で保持した後、X線回折測定により検出される有機化層状珪酸塩の平均層間距離が6nm以上であり、あるいは、長径が3μm以上の粒子数の保持前後における増大割合が50%以下とされる。長径が3μm以上の粒子数は、光学顕微鏡により容易に観察することができる。上記平均層間距離が6nm未満の場合、あるいはこの粒子の増大割合が50%を超えて増加する場合、複合材料の有する弾性率やガスバリア性等の特性が著しく損なわれる。

【0057】

【実施例】次に、実施例、比較例を挙げて本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。以下の実施例、比較例で用いた原材料

A：用いた原材料

【0058】(1) 層状珪酸塩

層状珪酸塩として、以下に示す鉱物を用いた。

・モンモリロナイト：豊順鉱業製モンモリロナイト（商品名：ベンゲルA）

・膨潤性マイカ：コープケミカル製膨潤性マイカ（商品名：ME-100）

【0059】(2) 有機化層状珪酸塩

有機化層状珪酸塩として、層間にカチオン系界面活性剤を含有する以下に示す市販品を用いた。

・DSDM変性モンモリロナイト：豊順鉱業製DSDM変性モンモリロナイト（商品名：ニューエスベンD=ジステリアルジメチルアンモニウムクロライドにてモンモリロナイト層間のナトリウムイオンを全量イオン交換した有機化モンモリロナイト）

・DSDM変性膨潤性マイカ：コープケミカル製DSDM変性膨潤性マイカ（商品名：MAE=ジステリアルジメチルアンモニウムクロライドにてモンモリロナイト層間のナトリウムイオンを全量イオン交換した有機化膨潤性マイカ）

【0060】(3) ビニルトリメトキシシラン処理モンモリロナイト

豊順鉱業製DSDM変性モンモリロナイトをヘンシェルミキサー中で攪拌しながら、ビニルトリメトキシシラン（和光純薬製）を前記固形分に対し2重量%滴下した。

【0061】(4) ポリオレフィン系樹脂

ポリオレフィン系樹脂として以下の市販品を用いた。

・ポリプロピレン：（日本ポリケム、商品名：EA9、密度0.91、MFR=0.5）

・ポリエチレン：（日本ポリケム、商品名：HB530、密度0.96、MFR=0.5）

・シラン変性ポリエチレン（日本ポリケム、商品名：リンクロン、密度0.94、MFR=2.1）

【0062】(5) 酸変性ポリオレフィン樹脂

ポリオレフィン系樹脂と層状珪酸塩の親和性を高める為に用いる為に以下の市販品を用いた。

・無水マレイン酸変性ポリプロピレンオリゴマー：（三洋化成製 商品名：ユーメックス1001、官能基含有量=0.23mmol/g）

・無水マレイン酸変性ポリエチレンオリゴマー：（三洋化成製 商品名：ユーメックス2000、官能基含有量=0.92mmol/g）

【0063】(6) 結晶核剤

結晶核剤として、以下の市販品を用いた。

・ロジン系結晶核剤

（荒川化学製 商品名：KM1500）

・ソルビトール系結晶核剤

（新日本理化製 商品名：ゲルオールMD）

【0064】(7) ポリエチレン重合用試剤

ポリエチレンを重合する為の試剤として、以下の市販品を用いた。

・ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド（アルドリッチ社）

・メチルアルモノキサン（アルドリッチ社）

【0065】(8) 架橋助剤

架橋助剤として、以下の市販品を用いた。

・トリメチルペンタトリアクリレート

（日本油脂製 商品名：ライトエステル TPMTA）

B：層状珪酸塩分散手法

層状珪酸塩の分散は、以下の(1)～(3)の手法により行った。なお、(1)の方法は、特開平10-182892号公報に記載の方法と同様である。

【0066】(1)（実施例1～5、11及び比較例1～4、比較例9）

東洋精機製ラボプラストミル中に、ポリプロピレン樹脂（日本ポリケム、商品名：EA9、密度0.91、MFR=0.5）、ポリエチレン樹脂（日本ポリケム、商品名：HB530、密度0.96、MFR=0.5）、シラン変性ポリエチレン樹脂（日本ポリケム、商品名：リンクロン、密度0.94、MFR=2.1）、ポリエチレン樹脂またはシラン変性ポリエチレン樹脂と、無水マレイン酸変性ポリプロピレンオリゴマー（三洋化成製 商品名：ユーメックス1001、官能基含有量=0.23mmol/g）、または無水マレイン酸変性ポリエチレンオリゴマー（三洋化成製 商品名：ユーメックス2000、官能基含有量=0.92mmol/g）と、コープケミカル製DSDM変性膨潤性マイカ（商品名：MAE）または豊順鉱業製OSDM変性モンモリロナイト（商品名：ニューエスベンD）とを、下記の表1に示すように、重量比で80/5/10の割合で供給した。また必要に応じて、下記の表1に示すように、所望の結晶核剤を下記の表1に示す量を供給した。設定温度200℃にてN₂ガス雰囲気下、10分間熔融混練した。得られた複合材料組成物を熔融状態にて取り出し、金型内に速やかに仕込み、100kg/cm²にて1分間金型内容物を押圧するとともに、室温まで金型を急速に冷却することにより1mm厚さのシート状物を成形した。

【0067】(2)（実施例6、8～10、12及び比較例5、7、8、10）

東洋精機製ラボプラストミル中に、下記の表1に示すポリオレフィン系樹脂と有機化層状珪酸塩を重量比率で95/5の比率にてフィードし、設定温度200℃にて10分間熔融混練した。

【0068】得られた複合組成物を熔融プレスにて200℃で5分間予熱し、1分間100kg/cm²にて押圧することにより、1mm厚さのシート状物を成形した。1mm厚さのシート状物を3cm角に切り出し、オートクレーブ中に密閉し、ポリオレフィン系樹脂の融点またはガラス転移温度より10℃高い温度にオートクレーブの内部温度を設定した。次いで、炭酸ガスまたは窒素ガスをオートクレーブに高圧にて注入し、オートクレ

ープ内の内圧が 170 kg/cm^2 である状態にて30分間保持した。さらにオートクレーブ内の温度を、ポリオレフィン系樹脂の融点またはガラス転移温度より 10°C 低い温度に設定し、この状態で一気にオートクレーブ内のガスを抜き、内圧を常圧にまで戻し、発砲体を得た。

【0069】(3) (実施例7、比較例6)

500mlの4つのロフラスコ中に蒸留済のトルエンを300ml導入し、有機化層状珪酸塩を、0.5g添加した。1時間常温にて攪拌し、混合スラリーの透明化を確認した後、該スラリーの回りを窒素置換し、外気との接触を遮断した。さらに該混合スラリーに対して、メチルアンモノキサンを0.05g添加し、15分間攪拌を行った。予め100mlのトルエンに対して0.02gのジシクロペンタジエニルジクロライドを溶解させておいた溶液を、前記スラリーに加え、直ちにエチレンガスをフィードした。

【0070】3時間反応を続けた後に、フラスコの内容物を取り出し、メタノールで再沈、洗浄を繰り返したのちに、濾過により固形物を取り出した。

C：架橋方法

上記のようにして得たサンプルの内、表1に示すように実施例8～11及び比較例7については必要に応じて下記の架橋処理を行った。

【0071】(1) 電子線架橋

電子線架橋、電子線照射に供するサンプルを、1mmの厚さに切り出し、日新ハイボルテージ製の電子線照射装置により、1Mradの電子線を照射した。

【0072】(2) 熱水架橋

熱水架橋に供するサンプルを、1mmの厚さに切り出し、 100°C に温度調節された恒温槽内に設置した。次いで恒温槽内に 100°C の水蒸気を導入し、恒温槽内の圧力を1.2気圧に設定した。該処理を5時間行ったのちに、サンプルを取り出した。

D：評価方法

以上のようにして得たサンプル及び後処理が施されたサンプルについて下記のとおりで評価した。結果を表2に示す。

【0073】(1) ゲル分率

ゲル分率測定に供するサンプルを、0.1mmの厚さの薄片に切り出し、該薄片3gを、 110°C に熱したキシレン中に導入した。8時間後に、該薄片を取り出し、残留キシレンを留去・乾燥後、次式に従って、ゲル分率を算出した。

【0074】(式2)

ゲル分率(%) = $100 \times (\text{熱キシレン処理後のサンプル重量} / \text{熱キシレン処理前のサンプル重量})$

【0075】(2) 熱処理による凝集状態の変化

上記手法により得られたサンプルをマイクロトームにより $30\mu\text{m}$ の厚さに切り出し、光学顕微鏡により、3mm角の視野における、長片が $3\mu\text{m}$ 以上の粒子の数を数えた。また、同光学顕微鏡の試料台上に設置したホットステージにより、サンプルを同サンプルの融点 $+40^\circ\text{C}$ の温度にて5分間保持し、このときの3mm角の視野における、長片が $3\mu\text{m}$ 以上の粒子の数を数えた。

【0076】(3) 曲げ弾性率

上記手法により得られたサンプル1mm厚の板状物から試験片を切り出し、ポリオレフィン系樹脂の融点 $+40^\circ\text{C}$ の温度に5分間維持した後、再度固化させてから、JISK7207に規定される方法にて、テンシロン試験機を用いて曲げ弾性率を測定した。

【0077】層状珪酸塩分散手法が(2)の方法により得られたサンプル(実施例6、8～10、12及び比較例5、7、8、10)については、サンプルが発砲体形状を有する為、本評価を行わなかった。

【0078】(4) 酸素透過性

上記手法により得られたサンプル $100\mu\text{m}$ 厚の板状物から試験片を切り出し、ポリオレフィン系樹脂の融点 $+40^\circ\text{C}$ の温度に5分間維持した後、再度固化させてから、酸素透過性試験機(モダンコントロール社製：装置名Oxtran-Twin)にて酸素ガスの透過速度を測定した。

【0079】層状珪酸塩分散手法が(2)の方法により得られたサンプル(実施例6、8～10、12及び比較例5、7、8、10)については、サンプルが発砲体形状を有する為、本評価を行わなかった。

【0080】(5) 層状珪酸塩の層間距離

ポリオレフィン系樹脂の融点 $+40^\circ\text{C}$ の温度に5分間維持した後、再度固化させてから、X線回折測定装置(リガク製：RINT1100)により複合物中の層状珪酸塩の積層面の回折より得られる(100)面の 2θ を測定し、ブラッグの回折式(3)を用いて該層状珪酸塩の面間隔を算出した。

【0081】 $\lambda = 2d \sin \theta \cdots (3)$

($\lambda = 1.54$ 、 d ：層状珪酸塩の面間隔、 θ ：回折角)

(3)式より得られた d を平均層間距離と称することとした。

E：評価結果

表1、表2に、実施例、及び比較例の配合の詳細及び評価結果を示す。

【0082】

【表1】

	配合物/内容					B: 層状性膜分散手法	C: 架橋処理	ゲル分率 (%)
	ポリオレフィン系樹脂 (A)	有機化層状性膜 (B)	その他の添加物 (C)	その他の添加物 (D)	配合割合 (A/B/C/D)			
実施例 1	EA9	MAE	エチレン/1001	KI1500	85/5/10/0.1	(1)		0%
実施例 2	EA9	MAE	エチレン/1001	KI1500	85/5/10/4	(1)		0%
実施例 3	EA9	ニューエスベンD	エチレン/1001	KI1500	85/5/10/4	(1)		0%
実施例 4	EA9	MAE	エチレン/1001	MAE-MD	85/5/10/4	(1)		0%
実施例 5	HB530	ニューエスベンD	エチレン/2000	KI1500	85/5/10/4	(1)		0%
実施例 6	EA9	MAE		KI1500	95/5/0/4	(2)		0%
実施例 7	ポリエチレン (重合により生成)	MAE	QRTIC12 /10776/477	KI1500	85/5/0.2/4	(3)		0%
実施例 8	HB530	MAE			85/5/0/0	(2)	電子線架橋	8%
実施例 9	EA9	MAE	エチレン/1001	TPTA	95/5/0/3	(2)	電子線架橋	6%
実施例 10	シラン変性PE	MAE			95/5/0/0	(2)	熱水架橋	10%
実施例 11	HB530	ヒオキソリル/10776/477処理 後付	エチレン/2000		85/5/10/0	(1)	熱水架橋	3%
実施例 12	シラン変性PB	ニューエスベンD	エチレン/2000		85/5/10/0	(2)		2%
比較例 1	EA9	MAE	エチレン/1001		85/5/10/0	(1)		0%
比較例 2	EA9	ニューエスベンD	エチレン/1001		85/5/10/0	(1)		0%
比較例 3	EA9	MAE	エチレン/1001	KI1500	85/5/10/11	(1)		0%
比較例 4	HB530	ニューエスベンD	エチレン/2000		85/5/10/0	(1)		0%
比較例 5	EA9	MAE			95/5/0/4	(2)		0%
比較例 6	ポリエチレン (重合により生成)	MAE	QRTIC12 /10776/477		95/5/0.2/0	(3)		0%
比較例 7	HB530	MAE			95/5/0/0	(2)	電子線架橋	4%
比較例 8	シラン変性PE	MAE			85/5/0/0	(2)		0%
比較例 9	HB530	ヒオキソリル/10776/477処理 後付	エチレン/2000		85/5/10/0	(1)		0%
比較例 10	シラン変性PE	ニューエスベンD	エチレン/2000		85/5/10/0	(2)		0%

[0083]

[表 2]

	熱処理前後による長径3 μm 以上の粒子数の変化			熱処理後の物性		
	長径が3 μm 以上の粒子の数 (熱処理前)	長径が3 μm 以上の粒子の数 (熱処理後)	粒子増大の割合 (%)	曲げ弾性率 (GPa)	酸素透過性 (cc/cm ² /day)	平均層間距離 (nm)
実施例 1	14	20	43	2.43	135	6nm以上
実施例 2	15	19	27	2.99	124	6nm以上
実施例 3	14	21	50	2.77	140	6nm以上
実施例 4	18	21	17	2.7	140	6nm以上
実施例 5	19	22	16	1.72	81	6nm以上
実施例 6	6	8	33	発泡体のため未測定	発泡体のため未測定	6nm以上
実施例 7	8	11	38	1.89	79	6nm以上
実施例 8	5	7	40	発泡体のため未測定	発泡体のため未測定	6nm以上
実施例 9	5	6	20	発泡体のため未測定	発泡体のため未測定	6nm以上
実施例10	4	6	50	発泡体のため未測定	発泡体のため未測定	6nm以上
実施例11	5	7	40	1.85	120	6nm以上
実施例12	5	6	20	発泡体のため未測定	発泡体のため未測定	6nm以上
比較例 1	16	28	75	1.82	212	3.2
比較例 2	13	46	254	1.58	230	3.2
比較例 3	17	32	88	2.01	170	3.2
比較例 4	14	40	186	1.24	121	3.2
比較例 5	4	10	150	発泡体のため未測定	発泡体のため未測定	4.8
比較例 6	3	14	367	1.21	130	3.9
比較例 7	4	9	125	発泡体のため未測定	発泡体のため未測定	4.9
比較例 8	5	9	80	発泡体のため未測定	発泡体のため未測定	4.8
比較例 9	16	30	88	1.1	161	3.2
比較例10	4	10	150	発泡体のため未測定	発泡体のため未測定	4.8

【0084】(1) 結晶核剤添加の効果

実施例1～7及び、比較例1, 2, 4, 5の比較により、いずれの結晶核剤も、熱処理による複合材料中の凝集物の発生を抑制するのに著しい効果を有することがわかる。表2に示されているように、いずれのポリマー、有機化層状珪酸塩、添加物、分散方法を用いた場合にも、結晶核剤を0.1～10重量部添加した場合においては長径3 μm 以上の粒子の増大が50%以下であるのに対し、結晶核剤を添加しなかった場合においては凝集粒子の著しい増大が確認された。凝集粒子の増大に伴う曲げ弾性率及び酸素透過性の低下は、表2から明らかである。また比較例3に示すように、結晶核剤を11重量%と過剰に加えると、弾性率や酸素透過性の改質効果が低下する。

【0085】(2) ゲル分率増大の効果

実施例8～10及び、比較例5～8の比較により、分散後の複合材のゲル分率増大が、熱処理による複合材料中の凝集物の発生を抑制するのに著しい効果を有することがわかった。いずれのポリマー、有機化層状珪酸塩、添加物、分散方法を用いた場合にも、ゲル分率を電子線架橋や熱水架橋により5%以上とした場合においては長径3 μm 以上の粒子の増大が50%以下であるのに対し、

電子線架橋や熱水架橋を供しなかった場合においては著しい凝集粒子の増大が確認された。また凝集粒子の増大に伴う曲げ弾性率及び酸素透過性の低下は、表2より明らかである。

【0086】(3) ポリオレフィン系樹脂-層状珪酸塩の化学結合の結果

実施例11, 12及び、比較例9, 10の比較により、分散後にポリオレフィン系樹脂と層状珪酸塩とを化学結合することにより、熱処理による複合材料中の凝集物の発生が著しく抑制されることがわかる。いずれのポリマー、有機化層状珪酸塩を用いた場合にも、分散後にポリオレフィン系樹脂と層状珪酸塩を化学結合した場合においては、長径3 μm 以上の粒子の増大が50%以下であるのに対し、何の処理も施さなかった場合には凝集粒子の著しい増大が確認された。また凝集粒子の増大に伴う曲げ弾性率及び酸素透過性の低下は、表2より明らかである。

【0087】

【発明の効果】本発明に係るポリオレフィン系複合材料では、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対し有機化層状珪酸塩0.1～50重量部が配合されており、ポリオレフィン系樹脂の融点+40℃以上の温度に保持した

後に、X線回折測定により検出される有機化層状珪酸塩の平均層間距離が6 nm以上とされているため、あるいは長径3 μm 以上の粒子数の保持前後における増大割合が50%以下であるため、有機化層状珪酸塩における薄片状結晶の分散状態が再溶融した場合でも良好に維持されている。従って、本発明に係るポリオレフィン系複合材料及び該複合材料を製造する方法を利用することにより、層状珪酸塩によるポリオレフィン系樹脂の改質、すなわち弾性率の向上、耐熱変形温度の上昇、ガスバリア性の向上及び難燃性の向上等を図り得るだけでなく、本発明に係るポリオレフィン系複合材料は、マスターバッチとして用いたり、再利用する際に再溶融されたとしても、上記各種効果を良好に発現する。従って、ポリオレフィン系複合材料の工業的利用価値を著しく高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 層状珪酸塩の結晶薄片の構造を示す模式図。

【図2】 図1に示した結晶構造の立方体部分Xを拡大して示す模式図。

【図3】 平均層間距離が6 nm以上である層状珪酸塩のX線回折プロファイルを示す図。

【図4】 平均層間距離が6 nm未満である層状珪酸塩のX線回折プロファイルを示す図。

【図5】 従来のポリオレフィン系複合材料の熱処理前の光学顕微鏡写真の模式図。

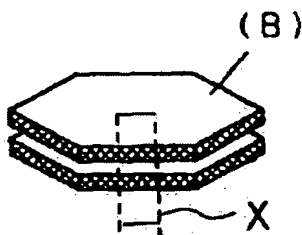
【図6】 従来のポリオレフィン系複合材料の熱処理後の光学顕微鏡写真の模式図。

【符号の説明】

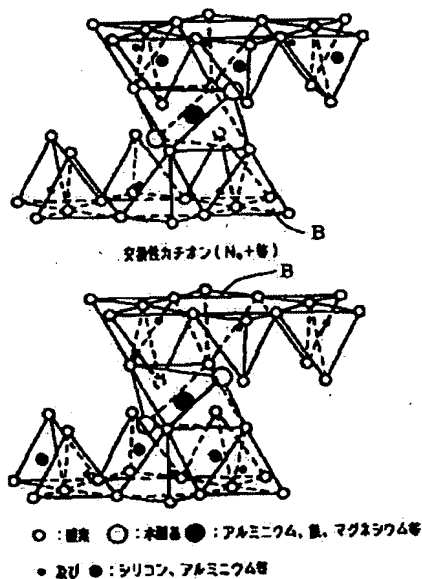
1…層状珪酸塩

B…結晶表面

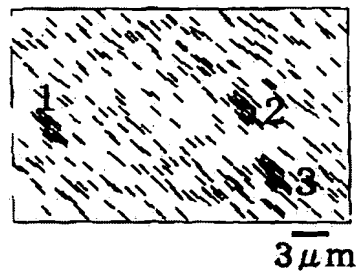
【図1】



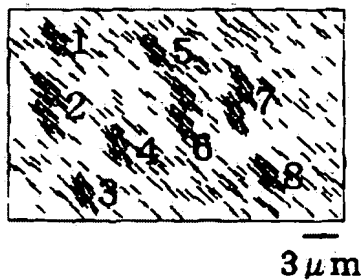
【図2】



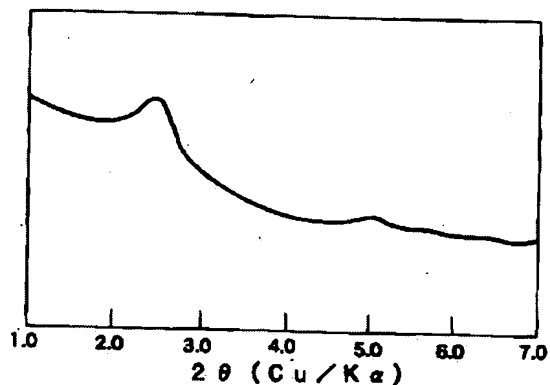
【図5】



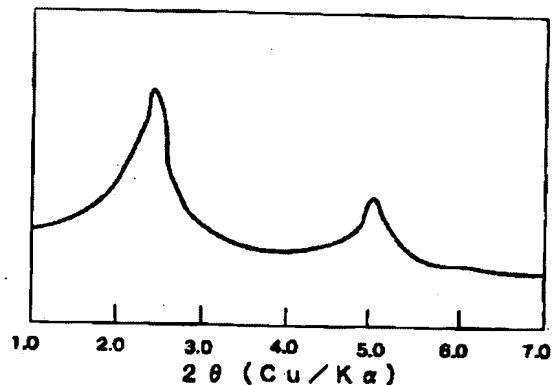
【図6】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーム (参考)

C 0 8 L 23/06
23/08
23/12
23/14
23/16
93/04

C 0 8 L 23/06
23/08
23/12
23/14
23/16
93/04

(72) 発明者 柴山 晃一

大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学
工業株式会社内

(72) 発明者 谷口 浩司

大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学
工業株式会社内

F ターム (参考) 4J002 AF022 BB031 BB051 BB121

BB141 BB151 DJ006 DJ056

DM006 EC057 EC078 EX018

EX038 EX048 EX058 EX078

FA116 FD016 FD148 FD172

FD177